Die Beeinflussung des Gleichgewichts

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

durch den aktiven Zustand der Bodenkörper und durch anomale Mischkristallbildung

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Kennziffer D 30

vorgelegt von
Helmut Reinhardt

Frankfurt am Main 1954

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Zusammenfassung:

1. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Oxydation des Eisens mit Wasserdampf untersucht. Diese verläuft bei Temperaturen unterhalb 560°C nach der Gleichung

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Gleichgewichtsmessungen in statisch arbeitenden Apparaturen verlangen eine sorgfältige Bestimmung der im Reaktionsrohr auftretenden Thermodiffusion. Der wahre Wasserdampfpartialdruck über dem Bodenkörper wurde deswegen nach einer Methode von P.H. Emmet und J.F. Shultz ermittelt. Diese Methode hat sich gegenüber dem in der Diplomarbeit des Verfassers angewendeten Verfahren von R.Fricke in jeder Weise als zuverlässiger erwiesen.

2. Die experimentell gewonnenen Gleichgewichtskonstanten zeigten bei Temperaturen unter 550°C in wachsendem Maße starke Abweichungen von den aus thermodynamischen Daten berechneten Konstanten. Da alle Gleichgewichtsmessungen von hochreduziertem, inaktivem Eisen ausgingen, konnte für diese Abweichungen von der Normallage nur das bei der Oxydation in aktiver, d.h. energiereicher Form entstandene Fe_3O_4 verantwortlich sein. Bei der niedrigsten Meßtemperatur von 360°C wurde die grösste Abweichung von der thermodynamischen Normallage gefunden, während sich bei 550°C Übereinstimmung zwischen der Thermodynamik und dem Experiment ergab.

3. Die bei den Gleichgewichtsmessungen bei 360 und 550°C entstandenen Fe_3O_4-Phasen wurden mit dem Zählrohr-Interferenz-Goniometer hinsichtlich ihrer Teilchengrössen, regelmäßigen und unregelmäßigen Gitterstörungen untersucht. Beide Präparate hatten danach praktisch gleiche Teilchengröße. Das bei 360°C entstandene Fe_3O_4 besaß nach Messungen der Halbwertsbreiten und der Integralintensitäten ein merklich gestörtes Gitter, wodurch der höhere Energieinhalt dieses Präparates und damit die Abweichungen der Gleichgewichtsmessungen von der thermodynamischen Normallage erklärt werden können. Nach röntgenographischen Untersuchungen des bei 550°C entstandenen Fe_3O_4 konnten in Übereinstimmung mit den Gleichgewichtsmessungen keine Gitterstörungen nachgewiesen werden.

4. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde - wohl erstmalig im Gebiet aktiver Zustände - die Beeinflußung des Gleichgewichts $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ durch metallische Zusätze von Au, Ag, Cu oder Ni untersucht. Eine Verschiebung der Gleichgewichtslage des zusatzfreien Grundsystems durch die zugesetzten Metalle kann nur erfolgen, wenn sie Mischkristalle mit dem Eisen zu bilden vermögen. Als Modellsubstanzen für diese Studien dienten Eisenpräparate, welche bis zu 4,0% Ni enthielten. Der Beweis für die Mischkristallbildung Fe/Ni bei der Reduktion der oxydischen Ausgangspräparate wurde sowohl durch röntgenographische Gitterkonstantenmessungen als auch durch Gleichgewichtsuntersuchungen erbracht.

5. Nach den grundlegenden Messungen von R. Schenck waren bei den Systemen Fe - Cu und Fe - Au Gleichgewichtsverschiebungen nur bis zur Löslichkeitsgrenze dieser Zusatzmetalle in Eisen zu erwarten. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen zeigten jedoch weitere Veredelungen auch bei Zusätzen, welche die normale Löslichkeitsgrenze überschreiten. Diese Befunde beweisen eine Bildung übersättigter Mischkristalle bei tieferen Temperaturen als maximal 550°C. Beim Anlassen dieser Mischkristalle findet eine Ausscheidung der jeweiligen Zusatzkomponente statt. Dabei steigt der Gesamtdruck der Gasphase ($p_{H_2O} + p_{H_2}$) auf den Wert an, welcher der echten Löslichkeit entspricht. Diese Vorgänge konnten mit Hilfe der Gleichgewichtsuntersuchungen genau verfolgt werden.

6. Dieselben Übersättigungserscheinungen wurden auch durch Zusatz von Silber zu dem Grundsystem erhalten, obwohl dieses Metall in Eisen normalerweise unlöslich ist. Beim Anlassen geht diese Veredelung völlig zurück und erreicht den Wert des in genau gleicher Weise vorbehandelten silberfreien Grundsystems. Das Auftreten dieser übersättigten Mischkristalle ist nach den vorliegenden Untersuchungen an den aktiven Zustand des metallischen Eisens gebunden.

7. Auf Grund dieser Erkenntnisse konnte auf der Basis von Gleichgewichtsmessungen eine Methode zur Bestimmung kleiner Löslichkeiten von Zusatzkomponenten ausgearbeitet werden. Damit gelang es, die Löslichkeit des Kupfers in α-Eisen bei 450°C zu 0,15 ± 0,02 Gew.% zu ermitteln.

Lebenslauf:

Am 27. März 1926 wurde ich, Helmut Reinhardt, als Sohn des Werkmeisters Heinrich Reinhardt und seiner Ehefrau Maria, geb. Habel, in Frankfurt a.M. geboren.

Von 1933 bis 1937 besuchte ich die Volksschule zu Frankfurt am Main - Oberrad und anschliessend die Sachsenhäuser Oberrealschule. Die Reifeprüfung legte ich 1946 an dem Wöhler-Realgymnasium ab.

November 1946 begann ich an der Johann-Wolfgang - Goethe - Universität das Studium der Chemie,legte im Dezember 1949 das Diplomvorexamen ab und bestand im Februar 1952 die Diplomchemiker- Hauptprüfung.

Im Oktober 1952 wurde ich als wissenschaftliche Hilfskraft und ab April 1953 als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten im Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main angestellt. Die vorliegende Arbeit begann ich im Sommersemester 1952 und beendete sie zu Beginn des Wintersemesters 1953/54.

1. Referent: Prof. Dr. P. Royen

2. Referent: Prof. Dr. H. Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1954
28. Juni 1954

54/12x1